Ueber

Phenylglycerinsäure

und

einige Derivate derselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

verfasst und der

hohen philosophischen Facultät der Universität Würzburg

vorgelegt von

Jakob Lesehorn

aus

Homburg (Pfalz).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Würzburg.

Becker's Universitäts-Buchdruckerei.

1884.

Nachfolgende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der technischen Hochschule München ausgeführt und sage ich meinem verehrten Lehrer Herrn Professor Dr. *Erlenmeyer* für Ueberlassung des Gebietes und reichliche Unterstützung, sowie Herrn Professor Dr. *von Miller* für das mir erwiesene Wohlwollen hiemit meinen besten Dank.

Die Phenylglycerinsäure wurde zuerst von *Anschütz* und *Kinnicutt*[1]) dargestellt, und zwar, indem diese den Bibromzimmtsäure-Aethylester mit benzoësaurem Silber in die Dibenzoylverbindung überführten und aus Letzterer durch Verseifen mit Kaliumhydroxyd die Phenylglycerinsäure gewannen, welcher sie den Namen Stycerinsäure beilegten.

Später haben dann *Erlenmeyer* und *Lipp*[2]) bei Gelegenheit der Darstellung von Phenyläthylaldehyd aus Phenylchlormilchsäure jene Säure als Nebenprodukt erhalten und zugleich eine Methode gefunden, welche es ermöglicht, Penylglycerinsäure auf ziemlich einfache Weise in beliebiger Menge zu gewinnen.

Mir ist nun von Herrn Prof. *Erlenmeyer* der ehrenvolle Auftrag zu Theil geworden, genannte Säure genauer zu untersuchen, wodurch zu der folgenden Arbeit Veranlassung gegeben war.

---

[1]) B. B. XII, 537.

[2]) An. 219, 179. B. B. XVI, 1286.

Darstellung der Phenylglycerinsäure.

Als Ausgangsprodukt diente Zimmtsäure und zwar versuchsweise zunächst künstliche, welche ich mir auf die Weise reinigte, dass ich das Rohmaterial in kleinen Portionen so lange in kochendes Wasser eintrug, bis dieses sich milchig trübte, hierauf die Flamme entfernte und die oben schwimmenden Oeltropfen durch vorsichtiges Schütteln zum Untersinken brachte und nun vom Oel in eine Schale abgoss, wo die Säure sofort in etwas gelb gefärbten Blättchen sich auszuscheiden begann. Dieses Verfahren lieferte nach nochmaliger Wiederholung 80% vom Gewichte des Rohmaterials einer vollständig weissen Zimmtsäure, die zwar vom grössten Theil der Benzoësäure befreit war (in der rohen Säure ist bis zu 10% enthalten), jedoch schon bei 118° schmolz. Die Analyse bestätigte übrigens die genügende Reinheit der Substanz und eine Prüfung auf Chlor ergab ein negatives Resultat.

Ich fand	Berechnet für $C_9H_8O_2$
C = 73,05%	C = 72,97%
H = 5,49%	H = 5,40%

Trotzdem enthält die Säure eine kleine Menge Benzoësäure, welche sich durch alle Reaktionen hindurch wieder findet und schliesslich die Reinigung der Stycerinsäure umständlicher macht.

Bei der Verarbeitung der Zimmtsäure auf Phenylchlormilchsäure habe ich mich der von *Jutz*[1]) modificirten Glaser'schen Methode[2]) bedient, und ist den Erfahrungen dieser Chemiker nichts hinzuzufügen. Was die Ausbeute betrifft, so konnte ich bei Anwendung künstlicher Zimmtsäure nicht über 60% der theoretischen Menge an roher

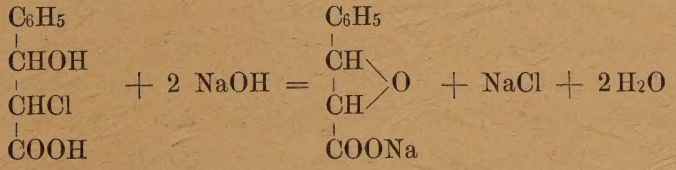
[1]) Inaug. Diss. München, Zürich 1882. An. 219. 183.
[2]) An. 147. 78.

Phenylchlormilchsäure hinauskommen, welche überdies noch Benzoësäure enthält. Bei natürlicher reiner Zimmtsäure entspricht dieselbe der von *Jutz* gemachten Angabe, nämlich 70%.

Auf die Bestrebungen von *Jutz* [1]), die beiden isomeren möglichen Phenylchlormilchsäuren nebeneinander nachzuweisen werde ich weiter unten zurückkommen.

Zur Darstellung der Phenylglycerinsäure aus Phenylchlormilchsäure wendete ich die von *Erlenmeyer* und *Lipp* [2]) gefundene und zuerst zur Gewinnung von Phenyläthylaldehyd benützte Methode an, wobei bekanntlich beide Körper nebeneinander entstehen. Ich will das Verfahren wiederholt genauer beschreiben und zugleich die Bedingungen angeben, unter welchen die Ausbeute an Stycerinsäure vermehrt wird.

100 gr aus Wasser krystallisirter Phenylchlormilchsäure übergiesst man mit 500 gr Wasser und schüttelt durcheinander. Dann setzt man 80 gr (2 Mol.) NaOH, in 120 gr Wasser gelöst, hinzu. Es tritt zuerst Lösung der Phenylchlormilchsäure und dann sofort Ausscheidung von Phenosacrylsaurem Natron ein nach folgender Gleichung: *(Erlenmeyer).*



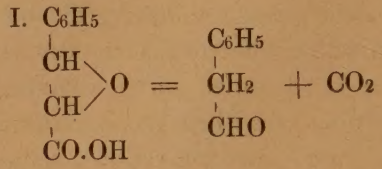
Bringt man nun den Niederschlag durch Erhitzen in Lösung, giesst diese in eine Retorte mit Kühler und setzt zu der im Kochen erhaltenen braunen Flüssigkeit 336 gr Schwefelsäure (1 Theil SO_4H_2 auf 3 Theile H_2O), so tritt sofort Zersetzung der freiwerdenden Phenoxacrylsäure ein

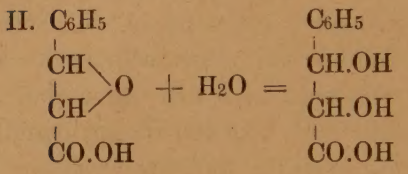
---

[1]) loc. cit.

[2]) An. 219, 179.

und der Phenyläthylaldehyd beginnt überzudestilliren, während die Stycerinsäure in Lösung bleibt. Die Bildung dieser Körper vollzieht sich in zwei von einander unabhängigen Reaktionen:





Geschieht das Zusetzen der Schwefelsäure rasch und in stark erhitzter Lösung, so spaltet sich CO_2 ab, bevor die Phenoxacrylsäure Wasser aufnehmen kann und die Bildung von Phenyläthylaldehyd tritt in den Vordergrund. Lässt man jedoch der Phenoxacrylsäure Zeit, sich mit Wasser zu verbinden, so entsteht mehr Stycerinsäure.

Zur Darstellung der Letzteren empfiehlt es sich desshalb, folgende Bedingungen einzuhalten: Man erhitzt beim Zusatz der Schwefelsäure nur so stark, dass das phenoxacrylsaure Natron gerade in Lösung bleibt und setzt die Schwefelsäure so langsam wie möglich zu. Noch besser ist es, wenn man zu dem Brei von phenylglycidsaurem Natron die Schwefelsäure in der Kälte zusetzt und nach einigem Stehen langsam anheizt. Immerhin differirt das Mengenverhältniss zwischen Phenyläthylaldehyd und Stycerinsäure nicht bedeutend und ist im Durchschnitt wie 1:1. Ist nun die Zersetzung der Phenoxacrylsäure vollendet, so kann der Phenyläthylaldehyd mit Wasserdampf leicht abdestillirt werden. Man filtrirt dann heiss von dem rückständigen Aldehydharz und einer kleinen Menge öliger

Säure durch ein nasses Filter. Im Filtrat scheiden sich gewöhnlich beim Erkalten Flocken einer Säure aus, neben wenig Oel. Erstere zeigen nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt von 230—231°, wurden jedoch nicht genauer untersucht.

Die hievon kalt abfiltrirte Lösung wird unter stetigem Neutralisiren der Mineralsäure auf dem Wasserbad so lange eingedampft, bis eine krümelige Masse entstanden ist. Letzterer wird dann durch Ausschütteln mit Aether die Phenylglycerinsäure entzogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein brauner Syrup, welcher sich in wenig Wasser klar löst, beim Verdünnen sich trübt und beim Stehen Oeltropfen ausscheidet. Man filtrirt und dampft die Lösung zum Syrup ein, der dann über Schwefelsäure nach einigen Tagen zu einer festen, bald strahligen, bald blumenkohlähnlichen Masse eintrocknet. In manchen Fällen findet beim Eindampfen noch Oelausscheidung statt, von welcher abgegossen werden muss.

Die so erhaltene Säure ist bei Verarbeitung natürlicher Zimmtsäure für viele Zwecke genügend rein und verwendbar. Ist man jedoch von benzoësäurehaltiger Zimmtsäure ausgegangen, so kann das wiederholte Ausschütteln der ätherischen Säurelösung mittels Wasser nicht umgangen werden, obwohl dasselbe langwierig und nie vollständig ist. In diesem Falle würde beim einfachen Aufnehmen des Aetherrückstandes mit kaltem Wasser eine beträchtliche Menge Benzoësäure in der wässerigen Lösung enthalten sein.

Um aus der rohen Stycerinsäure, deren man bei Verarbeitung von 1 K Zimmtsäure etwa 200 gr erhält, eine reine Säure zu gewinnen, kocht man die über Schwefelsäure vollständig getrocknete Masse mit Chloroform aus, dem man etwas Aether zugesetzt hat. Die Verunreinigungen lösen sich leicht auf, während Stycerinsäure als weisses Pulver im Rückstand bleibt. Letzteres zeigt dann gewöhnlich einen

Schmelzpunkt um 117° C. Zur vollständigen Reinigung empfiehlt sich die Methode von *Lipp*[1]), nämlich Auskochen mit absolutem Aether und Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel. Im günstigen Falle erhält man so glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 143° C; hat man jedoch keine reinen Materialien angewendet und arbeitet man nicht mit grösseren Mengen, so kommt man selten, auch bei noch so häufigem Umkrystallisiren aus absolutem Aether, über den Schmelzpunkt 118° C. hinaus. Und eine solche in glänzenden Nadeln krystallisirende Säure ist nach ihrem Aussehen und nach der Elementaranalyse als vollständig rein zu betrachten.

Eine aus trockenem Aether erhaltene, etwas gelb gefärbte Säure vom Schmelzpunkt 115—117° C. lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3220 gr Substanz gaben 0,7065 gr CO_2 und 0,1585 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{10}O_4$
C = 59,84%	C = 59,34%
H = 5,46%	H = 5,49%

Während eine mehrmals aus absolutem Aether umkrystallisirte vollständig weisse Säure vom Schmelzpunkt 117—118,5° folgendes Resultat gab:

0,2335 gr Substanz lieferten 0,5070 gr CO_2 und 0,1190 gr Wasser.

Gefunden:
C = 59,26%
H = 5,65%

Es scheint sonach, dass die Stycerinsäure in gewissen Fällen ganz geringe Mengen einer anderen Substanz zurückhält, die ihr durch Umkrystallisiren nicht entzogen werden kann, welche zwar auf die Analyse keinen Einfluss hat,

---

[1]) B. B. XVI, 1286.

dagegen den Schmelzpunkt und die Krystallform alterirt. Auf krystallographischem Wege konnte die Frage, ob hier eine blose Verunreinigung, oder eine allotropische Modification vorliegt, nicht entschieden werden, da die nadelförmigen bei 118° schmelzenden Krystalle sehr undeutlich ausgebildet sind. In chemischer Hinsicht verhalten sich beide Säuren ganz gleich.

Die Constitution der Phenylglycerinsäure als einer Phenyldihydroxypropionsäure ist jedenfalls ausser allem Zweifel, nachdem die Ausgangsprodukte schon so vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen sind und deren Constitution sicher festgestellt ist.

Behandelt man die bei der Darstellung und Reinigung der Stycerinsäure erhaltenen Oele mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron, so bleibt neben einer kleinen Menge Aldehydharz ein Oel ungelöst, das auch beim Kochen mit Kalilauge nicht in Lösung geht. Dasselbe ist mit Wasserdämpfen flüchtig und verleiht diesen einen sehr stechenden Geruch. Aus der nicht zu verdünnten Lösung in kohlensaurem Natron scheiden sich nach einiger Zeit weisse Krusten aus. Diese enthalten eine Säure, welche in heissem Wasser leicht löslich, sich beim Erkalten in weissen warzigen Gebilden ausscheidet. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser zeigten sie den Schmelzpunkt 190° C. Die Analyse ergab:

I. 0,1305 gr Substanz gaben 0,2395 gr CO_2 u. 0,0570 gr H_2O.
II. 0,2055 gr Substanz gaben 0,3660 gr CO_2 u. 0,0810 gr H_2O.
III. 0,2302 gr Substanz gaben 0,1393 gr AgCl.

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C =	50,04%	50,00%	
H =	4,83%	4,26%	
Cl =			14,92%

Berechnet für $C_9H_9O_4Cl$

C = 49,88%

H = 4,15%

Cl = 16,39%

Der Körper bleibt beim Behandeln mit alkoholischem Kali unverändert, löst sich schwer in Benzol, Chloroform und trockenem Aether, ziemlich schwer in kaltem Wasser, zeigt aber sonst die grösste Aehnlichkeit mit Stycerinsäure.

Zweifellos stellt derselbe nichts anderes vor, als Chlorstycerinsäure, bei welcher das Chlor im Benzolkern enthalten ist.

Ausser dieser Säure kann aus den Oelen noch Stycerinsäure erhalten werden, wenn man die Lösung in kohlensaurem Natron zur Trockne eindampft und mit kaltem Alkohol behandelt. Stycerinsaures Natron nebst einer kleinen Menge chlorstycerinsauren Natrons bleiben als weisses Pulver ungelöst, während die Natronsalze öliger Säuren in Lösung gehen. Diese geben mit Zinksalzen und Kupfersalzen in Wasser flockige Niederschläge und sind offenbar ein Gemenge polymerer Säuren, d. h. Condensationsprodukte der Phenylchlormilchsäure unter Austritt von Salzsäure.

Phenylglycerinsäure.

Aus absolutem Aether krystallisirt erhält man klinorhombische glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 143° C. oder seidenglänzende Nadeln, welche bei 117—118,5 C. schmelzen, die aber bald matt werden und zu Pulver zerfallen. Beide Säuren erleiden beim Schmelzen geringe Zersetzung und lösen sich dann nicht mehr vollständig in Wasser. Auf 150—160° erhitzt, beginnt CO_2-Entwickelung, während bei 190° eine Destillation von Wasser und Oel anfängt. Das Thermometer bleibt bei 280—290° kurze Zeit stehen, dann steigt die Temperatur wieder rasch, bis

zum Erweichen des Glases. Das Destillat enthält ausser Phenyläthylaldehyd (von 2 gr Säure 0,5 gr Aldehyd) einen neutralen, in Wasser unlöslichen Körper, der den stechenden Geruch der Benzoësäure besitzt. Derselbe gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid nach einiger Zeit ein rothviolettes Oxydationsprodukt. Dass Letzteres keine einfache Farbenreaktion ist wurde dadurch nachgewiesen, dass nach dem Entfernen des Fe_2Cl_6 die rothe Farbe noch vorhanden ist. Der Farbstoff ist in Säuren und Alkalien unlöslich, löslich in Alkohol.

Die Phenylglycerinsäure ist luftbeständig. Sie löst sich leicht in Wasser; die wässerige Lösung krystallisirt an der Luft oder über Schwefelsäure, bevor alles Wasser verdunstet, in weissen Krusten. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung auf dem Wasserbad findet immer geringe Zersetzung statt, welche die Krystallisation an der Luft verhindert. Mit Wasser auf 135° erhitzt, beginnt Zersetzung unter CO_2-Entwickelung und Bildung von Phenyläthylaldehyd.

Ebenfalls leicht löslich ist Stycerinsäure in Alkohol, Aceton und gewöhnlichem wässerigem Aether, weniger in trockenem Aether. 14 Theile absoluten Aethers lösen jedoch nur 1 Theil der bei 117° schmelzenden Säure, während die bei 143° schmelzende viel mehr absoluten Aether zur Lösung bedarf. In heissem Chloroform ist die Säure sehr schwer löslich, fast unlöslich in Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff. Stycerinsäure ist eine starke Säure, jedoch schwächer als Essigsäure, letztere löst deren in Wasser unlösliche Salze auf.

Eine conc. wässerige Lösung der freien Säure hat noch die Eigenschaft, dass sie Harze und andere in Wasser nicht lösliche Substanzen leicht in Lösung hält und dieselben erst beim starken Verdünnen mit Wasser ausscheidet. Schüttelt man eine wässerige Lösung mit Aether, so geht immer etwas Stycerinsäure in den Aether über, selbst bei

starker Verdünnung. Die in Aether gelöste Menge ist aber beträchtlich bei wenig verdünnter wässeriger Lösung, namentlich wenn dieselbe noch andere organische oder anorganische Substanzen enthält. Umgekehrt gelingt es nie, eine ätherische Lösung durch Schütteln mit Wasser zu erschöpfen.

Phenylglycerinsaure Salze.

Als allgemeine Charakteristik derselben kann gelten, dass sie insgesammt leicht übersättigte Lösungen bilden: Sie krystallisiren schwer aus, während die einmal ausgeschiedenen Salze in Wasser wenig löslich sind. Im Gegensatz zu den Angaben von *Anschütz* und *Kinnicutt*[1]) sind sie sämmtlich krystallinisch.

Stycerinsaures Kali. Da sowohl Glycerinsäure[2]) als auch Zimmtsäure und einige ihrer Derivate sog. saure Kalisalze bilden, so wurde auch hier die Darstellung eines solchen Salzes versucht. Zu diesem Zwecke wurde eine wässerige Lösung der Stycerinsäure zur Hälfte mit K_2CO_3 neutralisirt und sodann die andere Hälfte hinzugefügt. Ueber Schwefelsäure trocknete die Flüssigkeit zu einem Syrup ein; ebensowenig konnte aus alkoholischer Lösung eine Krystallisation erhalten werden. Die alkoholische Lösung mit Aether versetzt, schied ein weisses krystallinisches Pulver aus. Dasselbe mehrmals mit Aether ausgekocht und ausgewaschen, reagirte stark sauer und gab, über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse:

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_9O_4K$
K = 11,16%	K = 17,73%
	für $C_9H_9O_4K + C_9H_{10}O_4$
	K = 9,70%

[1]) B. B. XII, 537.

[2]) *Debus*, An. 106, 81.

Es scheint demnach, dass ein saueres Kalisalz der Stycerinsäure existirt, das aber bei dieser Behandlung an Aether langsam Säure abgibt. Das Salz zieht an der Luft Feuchtigkeit an.

Stycerinsaures Natron. Sättigt man die Säure in wässeriger Lösung mit Na_2CO_3, so erhält man beim Verdunsten über Schwefelsäure weisse Krusten. Aus der heiss concentrirten wässerigen Lösung scheidet Alkohol beim Erkalten weisse glänzende Blättchen ab. Dieselben sind wasserfrei und 0,2250 gr Substanz gaben bei der Verbrennung im Schiffchen 0,3810 gr CO_2; 0,0895 gr H_2O und 0,0595 gr Na_2CO_3 sowie 0,0085 gr unverbrannte Kohle.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_9O_4Na$
C = 52,97%	C = 52,94%
H = 4,44%	H = 4,41%
Na = 11,46%	Na = 11,27%

Stycerinsaures Ammoniak. Dieses Salz verhält sich in Bezug auf Löslichkeit wie das Kalisalz: Weder aus wässeriger, noch aus alkoholischer Lösung konnte eine Krystallisation erhalten werden. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether fielen weisse Flocken aus, wenig charakteristisch und nicht zur Analyse geeignet.

Stycerinsaures Calcium. Durch Sättigen einer heissen wässerigen Lösung der Säure mit gefälltem $CaCO_3$ erhält man über Schwefelsäure weisse Warzen, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. 0,2825 gr über Schwefelsäure getrockneter Substanz verloren bei 100° 0,0335 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2\,Ca + 3.H_2O$
Wasser 11,85%	$3.H_2O$ = 11,84%

Die Kalkbestimmung von 0,1700 gr über Schwefelsäure getrockneter Substanz ergab 0,0210 gr CaO.

Gefunden:	Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2\,Ca + 3.H_2O$
Ca = 8,82%	Ca = 8,77%

0,0990 gr bei 100° getrockneten Kalksalzes lieferte 0,0140 gr CaO.

Gefunden:	Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2Ca$
Ca = 10,10%	Ca = 9,95%

Das Salz besitzt demnach die Zusammensetzung $(C_9H_9O_4)_2$ Ca + 3.H_2O und verliert bei 100° alles Wasser. Ausserdem verliert das lufttrockene Salz über Schwefelsäure 3,12% Wasser.

Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2$ + 4.H_2O
1.H_2O = 3,8%.

1 Theil des wasserfreien Salzes löst sich in 40 Theilen Wasser von 20° C.

Stycerinsaures Barium, aus Stycerinsäure und $BaCO_3$ erhalten, gibt in verdünnter Lösung über Schwefelsäure häutige Abscheidungen, ohne krystallinische Struktur. Aus einer stark eingedampften Lösung schieden sich weisse krystallinische Krusten ab.

0,4735 gr über Schwefelsäure getrockneter Substanz verlieren bis 100° erhitzt 0,0280 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2$ Ba + 3.H_2O
Wasser = 5.91%	2.H_2O = 6,51%

0,4455 gr bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,2020 gr $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2$ Ba + H_2O
Ba = 26,64%	Ba = 26,49%.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz besitzt demnach die Zusammensetzung $(C_9H_9O_4)_2$ Ba + 3.H_2O und verliert bei 100° 2.H_2O. Das letzte Wasser geht bei 110° fast vollständig fort:

0,2010 gr des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verliert bis 110° erhitzt 0,0180 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_9O_4)_2$ Ba + 3.H_2O
Wasser = 8,95%	3.H_2O = 9,76%

Das wasserfreie Salz löst sich in 11 Theilen Wasser bei 20° C.; beim Erhitzen mit Wasser schmilzt dasselbe. Im trockenen Zustand schmilzt es über 110° zu einer klaren Flüssigkeit, bevor es sich zersetzt.

Stycerinsaures Magnesium, durch Sättigen der heissen wässerigen Säurelösung mit Magnesiumcarbonat dargestellt, bildet beim Verdunsten über Schwefelsäure kleine weisse Warzen.

0,2510 gr des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,0205 gr Wasser.

Gefunden: Wasser = 8,16%

Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2Mg + 2.H_2O$: $2.H_2O = 8,53\%$

0,1545 gr derselben Substanz ergaben 0,0150 gr Mg.

Bringt man den gefundenen Wassergehalt in Abzug, so erhält man 6,34% Mg.

Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2Mg$ = 6,21% Mg.

Das Salz besitzt demnach die Zusammensetzung $(C_9H_9O_4)_2Mg + 2.H_2O$.

13 Theile Wasser lösen bei 17° 1 Theil des wasserfreien Salzes.

Stycerinsaures Zink. Dampft man die durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Zink erhaltene Lösung auf dem Wasserbad zu mässiger Concentration ein, so erhält man beim Erkalten gelblich gefärbte harte Krystallaggregate aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehend, während sich beim Verdunsten über Schwefelsäure weisse Krystallwarzen ausscheiden.

1,0565 gr des aus heissem Wasser erhaltenen lufttrockenen Salzes verloren über Schwefelsäure 0,1490 gr Wasser und nahmen bei 110° nicht mehr an Gewicht ab.

Gefunden: Wasser = 14,10%

Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2 + 4.H_2O$: $4.H_2O = 14,43\%$

0,3500 gr der beim Verdunsten über Schwefelsäure erhaltenen lufttrockenen Krystalle verloren über Schwefelsäure 0,0160 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $(C_9H_9C_4)_2$ Zn + 3.H_2O
Wasser = 4,57%	1.H_2O = 3,74%

0,2240 gr über Schwefelsäure getrockneter Substanz verloren bei 100° 0,0140 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2$ Zn + 2.H_2O
Wasser = 6,25%	2.H_2O = 7,7%

Die Analyse von 0,1110 gr über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferte 0,1915 gr CO_2, 0,0465 gr Wasser und 0,0885 gr ZnO.

Gefunden:	Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2$ Zn + 2.H_2O
C = 47,02%	C = 46,65%
H = 4,68%	H = 4,75%
Zn = 14,05%	Zn = 14,04%

Es existiren also zwei verschiedene Zinksalze der Stycerinsäure.

Aus heissem Wasser scheidet sich das Salz $(C_9H_9O_4)_2$ Zn + 4.H_2O aus, welches das Krystallwasser über Schwefelsäure vollständig verliert, während beim Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich die Verbindung $(C_9H_9O_4)_2$ Zn + 3.H_2O ausscheidet, welche 1.H_2O über Schwefelsäure, die übrigen 2.H_2O bei 100° verliert.

Die Löslichkeit des wasserfreien Salzes ist 1 Theil in 53 Theilen Wasser von 18° C.

Stycerinsaures Kupfer, durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit frisch gefälltem CuO erhalten, krystallisirt über Schwefelsäure in grünblauen Krusten, welche beim Entwässern eine hellgrüne Farbe annehmen.

Die Kupferbestimmung von 0,2740 gr lufttrockener Substanz mit 10,76% Wasser ergab abzüglich des Wassers 0,0580 gr CuO = 18,93% Cu.

0,0750 bei 100° getrockneter Substanz hinterliess 0,0175 gr CuO = 18,53% Cu.

Für die Formel $(C_9H_9O_4)_2$ Cu berechnet sich 14,90% Cu.

Es war demnach wahrscheinlich, dass ein Gemisch eines basischen und eines normalen Salzes entstanden sei. Dasselbe schied beim Einleiten von CO_2 in die wässerige Lösung kein kohlensaures Kupfer aus; es löste sich in 51 Theilen Wasser von 20° C. Eine wässerige Lösung nimmt auf Zusatz von Kalilauge eine dunkelblaue Farbe an und bleibt selbst beim Kochen klar.

Ich habe nun eine concentrirte wässerige Lösung mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Stehen schied sich ein blaues krystallinisches Pulver aus. Dasselbe verlor im lufttrockenen Zustand über Schwefelsäure 5,21% Wasser und dann bei 100° noch weitere 6,15%, wobei die blaue Farbe in grün überging. Die Menge dieser entwässerten Substanz reichte nur zu einer Analyse aus und diese war leider mit Verlust verbunden.

Es wurden gefunden 23,7% Cu,

Berechnet für $(C_9H_8O_4)$ Cu = 26,04% Cu.

Zweifellos entspricht die Substanz einem zweibasischen Salz, doch ist es ungewiss, ob dieselbe bei 100° noch Wasser enthält, oder nicht. Hält man aber die Formel $(C_9H_8O_4)$ Cu fest, so entspricht der oben gefundene Wasserverlust über Schwefelsäure nnd bei 100° je 1 H_2O.

$(C_9H_8O_4)$ Cu + 1 H_2O enthält 6,88% Wasser.

Die Mutterlauge von dieser ersten Krystallisation schied beim theilweisen Eindampfen blass gefärbte grünblaue Krusten ab nebst geringen Mengen des vorigen Salzes. 0,6660 gr derselben, an der Luft getrocknet, verloren über Schwefelsäure 0,0515 gr Wasser und nahmen dann bei 100° nicht mehr ab.

Gefunden:	Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2$ Cu + 2 H_2O
Wasser 7,73%	2 H_2O = 7,80%.

Die Elementaranalyse von 0,3610 gr des entwässerten Salzes lieferte 0,6420 gr CO_2, 0,1370 gr H_2O und 0,0690 gr CuO.

Gefunden:	Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2$ Cu
C = 48,50%	C = 50,77%
H = 4,21%	H = 4,23%
Cu = 15,26%	Cu = 14,90%

Die zweite Krystallisation aus wässerigem Alkohol besteht also aus dem normalen Kupfersalz nebst geringen Mengen des zweibasischen Salzes.

Stycerinsaures Blei. Sättigt man eine heisse wässerige Lösung der Säure mit kohlensaurem Blei und filtrirt heiss, so scheiden sich beim Erkalten kleine Warzen aus, die aus mikroscopischem Blättchen bestehen. Dieselben lösen sich wasserfrei in 95 Theilen Wasser von 19° C., leicht in heissem Wasser, ebenso in kalter Essigsäure.

0,4270 gr des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verlieren bei 100° 0,0070 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $(C_9C_9O_4)_2$ Pb + $^1/_2$ H_2O
Wasser 1,63%	$^1/_2$ H_2O = 1,53%

Die Bleibestimmung von 0,3960 gr über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferte 0,1535 gr PbO. Bringt man gefundenen Wassergehalt in Abzug, so erhält man:

Gefunden:	Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2$ Pb
Pb = 36,55%	Pb = 36,48%

Das Bleisalz besitzt folglich die Zusammensetzung

$$(C_9H_9O_4)_2 \text{ Pb} + {}^1/_2 \text{ } H_2O.$$

Stycerinsaures Eisenoxyd. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in wässeriger Säure selbst beim Kochen schwer auf. Versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung des Natronsalzes der Stycerinsäure mit Eisenchlorid, so entsteht sofort ein flockig-krystallinischer gelber Niederschlag des Eisenoxydsalzes; in verdünnten Lösungen fällt nach

einigen Tagen ein gelbes Pulver aus. Der Niederschlag löst sich beim Verdünnen mit Wasser oder Alkohol leicht auf, ebenso mit wenig Essigsäure.

Beim Kochen oder längerem Stehen desselben, namentlich mit einem Ueberschuss von Eisenchlorid tritt Zersetzung ein; es entwickelt sich der Geruch von Bittermandelöl und Benzoësäure, während die Lösung dunkelbraun wird. Im trockenen Zustand wird das Salz am Licht grau. Fügt man zu einer wässerigen Lösung des Eisensalzes Kalilauge, so bleibt dieselbe klar und nimmt eine hellere Farbe an. Beim Kochen scheidet sich sofort ein dichter rother Niederschlag von Eisenoxydhydrat aus, während im Filtrat durch Schwefelammonium zuerst eine schwarzbraune, dann eine dunkelgrüne Lösung entsteht, ohne Abscheidung von Schwefeleisen.

0,1845 gr über Schwefelsäure getrockneten Salzes enthalten 0,0203 gr Fe = 11,00%.

$(C_9H_9O_4)_6\ Fe_2$ enthält 9,32% Fe.

Dieser gelbe Niederschlag des basischen Eisenoxydsalzes ist für die Stycerinsäure charakteristisch.

Stycerinsaures Silber. Versetzt man eine concentrirte neutrale Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber, so entsteht ein schwer löslicher Niederschlag des Silbersalzes in Gestalt weisser Flocken, welche sich aber in kurzer Zeit gelb färben und am Lichte bald braun werden. Dieses Salz wurde schon von *Anschütz* und *Kinnikutt* [1]) und später von *Lipp* [2]) analysirt und der Formel $C_9\ H_9\ O_4\ Ag$ entsprechend zusammengesetzt gefunden.

Eine neutrale wässerige Lösung der Stycerinsäure zeichnet sich noch durch folgende Reaktionen aus: Mit Mangan-, Nikel-, Cobaltoxydul-, Cadmiumlösung entstehen keine Nieder-

---

[1]) B. B. XII, 537.

[2]) B. B. XVI, 1286.

schläge. Mit Aluminiumchlorid versetzt scheidet sich ein weisses Pulver aus, welches beim Erwärmen schmilzt und sich in Essigsäure, wie im Ueberschuss des Fällungsmittels auflöst. Mit salpetersaurem Wismuth und salpetersaurem Quecksilberoxyd entstehen weisse Niederschläge, welche sich beim Erhitzen auflösen.

Stycerinsäure-Aethylester.

8 gr Säure wurden in 24 gr absolutem Alkohol gelöst und mit Salzsäuregas gesättigt. Nach dem Abdampfen auf dem Wasserbad blieben beim Versetzen mit Wasser Oeltropfen ungelöst. Zur Abscheidung des Esters mit Aether ausgeschüttelt und diese Lösung mit geglühter Pottasche entwässert und von Säure befreit, blieb nach dem Abdestilliren des Aethers eine gelbbraune zähflüssige Masse. Letztere erwies sich bei der Prüfung als chlorhaltig und gab demzufolge bei der Analyse keine gut stimmenden Zahlen.

Um ein halogenfreies Produkt zu erhalten wurden 5 gr Säure in 20 gr absolutem Alkohol gelöst und 3 Stunden auf 120° erhitzt, dann auf dem Wasserbad abgedunstet und der stark sauer reagirende Rückstand in ätherischer Lösung mit Pottasche von der freien Säure befreit. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels blieb ein gelbes dickflüssiges Oel, dessen Menge 2,5 gr betrug. Die Analyse bestätigte das Vorhandensein des gesuchten Esters. Dieselbe musste bei langsamer Verbrennung im Sauerstoffstrom ausgeführt werden, indem sonst ein sehr flüchtiges Oel bis in den Kugelapparat überdestillirte. 0,3645 gr des längere Zeit über Schwefelsäure gestandenen Esters lieferten 0,2155 gr H_2O, 0,8285 gr CO_2, 0,0020 gr unverbrannte Kohle und 0,0035 gr alkalisch reagirende Asche (von der Pottasche herrührend).

Gefunden:	Berechnet für C_{11} H_{14} O_4
C = 63,04%	C = 62,86%
H = 6,55%	H = 6,67%.

Phenylglycerinsäure-Aethylester ist ein dickflüssiges Oel, das bei — 10° nicht erstarrt, von schwachem aber angenehmem Geruch, der namentlich beim Schütteln mit Wasser, worin der Ester etwas löslich ist, deutlich wird. In Berührung mit Wasser in der Kälte ziemlich beständig, zersetzt er sich beim Kochen mit Wasser in kurzer Zeit, während ein kleiner Theil mit Wasserdämpfen unverändert überdestillirt und ein neutral reagirendes Destillat gibt. Bei einem Versuche, den Ester zu fraktioniren, stieg das Thermometer unaufhörlich. Zwischen 178 und 183° ging eine verhältnissmässig grosse Menge Oel — scheinbar unzersetzter Ester — über, dann mischten sich dem Destillat Wassertropfen bei. Die Fraktion bis 183° enthielt jedoch viel Phenyläthylaldehyd neben einer kleinen Menge unzersetztem Ester, dessen Geruch nach dem Entfernen des Aldehyd mittels $NaHSO_3$ deutlich hervortrat.

Es hatte demnach bei der Destillation hauptsächlich Zersetzung nach folgender Gleichung stattgefunden.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHO \end{array} + C_2H_5OH + CO_2$$

Einwirkung von Salzsäure auf Phenylglycerinsäure.

Fast man die Constitutionsformel der Stycerinsäure $C_6H_5—CHOH—CHOH—COOH$ ins Auge, so sind bei der Einwirkung von HCl 3 Substitutionsfälle denkbar.

Es kann Phenyl-α-Hydroxy-β-Chlorpropionsäure, oder Phenyl-α-Chlor-β-Hydroxypropionsäure oder endlich Phenyldichlorpropionsäure entstehen.

I.	II.	III.
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
CHCl	CHOH	CHCl
CHOH	CHCl	CHCl
COOH	COOH	COOH

Der erste dieser Körper ist bis jetzt noch nicht dargestellt, der zweite entsteht bei der Addition von unterchloriger Säure an Zimmtsäure[1]) und ist dessen Constitution von *Erlenmeyer*[2]) festgestellt worden. Der dritte Körper wurde von *Jutz*[3]) durch Anlagerung von Chlor an Zimmtsäure erhalten. *Werigo* und *Melikoff*[4]) haben bei der Einwirkung von HCl auf Glycerinsäure Monochlormilchsäure und Bichlorpropionsäure erhalten und darnach liessen sich bei obiger Reaktion hauptsächlich Phenyl-β-Chlormilchsäure und Phenylbichlorpropionsäure erwarten, während die Bildung von Phenyl-α-Chlorhydracrylsäure (Glaser'sche Phenylchlormilchsäure) schon im Voraus unwahrscheinlich ist. Nach unseren bisherigen Erfahrungen wird ein Hydroxyl in der α-Stellung schwieriger durch Halogen substituirt als in der β-Stellung und es müsste demnach eine etwa gebildete Phenyl-α-Chlor-β-Hydroxypropionsäure sofort in Phenylbichlorpropionsäure übergehen, um so mehr, als *Jutz*[5]) gezeigt hat, dass die Glaser'sche Phenylchlormilchsäure mit conc. HCl leicht Phenylbichlorpropionsäure bildet.

Löst man Stycerinsäure in der 2—4fachen Menge conc. Salzsäure auf und leitet dann bei 0° noch HCl bis zur Sättigung ein, so findet, selbst bei dreitägigem Stehen in einer gut verschlossenen Flasche, bei gewöhnlicher Tem-

---

[1]) *Glaser*, An. 147, 78.
[2]) B. B. XIII, 303.
[3]) Inaug.-Diss. 1882 München, Zürich.
[4]) B. B. XII, 178.
[5]) loc. cit.

peratur keine Ausscheidung statt. Erwärmt man aber die Lösung einige Stunden auf 50°, so scheiden sich am Boden Krusten der neu entstandenen Substanz ab, und wenn nun das Glas in Eis gestellt wird, so erstarrt der Inhalt zu einem dicken Brei. Mitunter wird die Ausscheidung verhindert, namentlich wenn man unreine Stycerinsäure angewendet hat. Dieselbe lässt sich dann hervorrufen, wenn man eine geringe Menge schon bei einer früheren Reaktion gebildeten Substanz in die Lösung bringt und nochmals bei 0° HCl einleitet. In diesem Falle beginnt sogar bei Anwendung einer reinen Stycerinsäure die Abscheidung sofort in der Kälte und ist nach 3 Tagen beendet. Zur Untersuchung des entstandenen Produktes wurde zunächst der Niederschlag von der Mutterlauge getrennt und über Schwefelsäure und Aetznatron gestellt. Aus der Mutterlauge kann bei nochmaligem Einleiten von HCl keine Ausscheidung mehr erhalten werden. Dieselbe enthält nur eine geringe Menge einer unreinen Substanz neben etwas unveränderter Stycerinsäure gelöst und lohnt die Aufarbeitung nicht. Die getrocknete und von HCl befreite krystallinische Masse wurde mit Chloroform ausgekocht und dann in heissem Chloroform gelöst. Beim Erkalten schied sich ein feines weisses Pulver aus, das im reinsten Zustande bei 141—142° schmolz. Aus der kalten Lösung in Chloroform konnte beim Verdunsten noch eine weitere Menge derselben Substanz, aber in weniger reinem Zustande erhalten werden.

Die Analyse von 0,2835 gr des Produktes gab 0,5640 gr CO_2 und 0,1215 gr H_2O.

0,1680 gr gaben bei der Chlorbestimmung mit Aetzkalk 0,1230 gr Ag Cl.

Gefunden:		Berechnet für $C_9H_9O_3Cl$
I.	II.	
C = 54,25%		C = 53,86%
H = 4,76%		H = 4,48%
Cl =	18,09%	Cl = 17,71%

Es ist demnach bei der Reaktion eine Phenylchlormilchsäure entstanden. Die Säure unterscheidet sich zunächst durch den Schmelzpunkt 141°—142° von der durch Anlagerung von ClOH an Zimmtsäure erhaltenen wasserfreien Säure, welche bei 104° schmilzt. Ausserdem besteht ein sehr wesentlicher Unterschied in dem übrigen Verhalten, wodurch die Constitution der neuen Säure als einer Phenyl-α-Hydroxy-β-Chlorpropionsäure oder Phenyl-β-Chlormilchsäure indirekt bewiesen ist.

Was die Ausbeute an genannter Säure betrifft, so ist dieselbe am grössten, wenn man 1 Theil Stycerinsäure in 2 Theilen bei 0° gesättigter Salzsäure löst. Nimmt man mehr Salzsäure zur Reaktion, so bleibt eine grössere Menge der Phenyl-β-Chlormilchsäure darin gelöst, welche wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit durch Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Aether nur mehr unvollständig und in sehr unreinem Zustande gewonnen werden kann. Längeres Erhitzen auf 50° ist bei der Reaktion ebenfalls zu vermeiden, sonst zersetzt sich ein Theil der Säure unter Kohlensäureabspaltung. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmassregeln erhält man leicht aus 100 gr Stycerinsäure 80 gr wasserfreie Phenyl-β-Chlormilchsäure als direktes Reaktionsprodukt, d. i. 70% der theoretischen Menge. Die Bildung von Phenylbichlorpropionsäure resp. deren Zersetzungsprodukt mit kohlensaurem Natron — Chlorstyrol wurde bei dieser Reaktion nicht beobachtet.

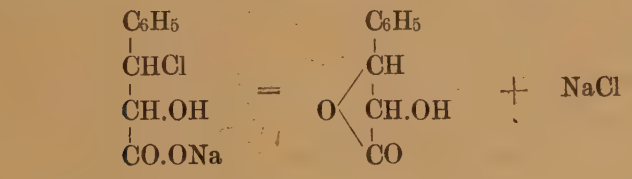
Phenyl-β-Chlormilchsäure.

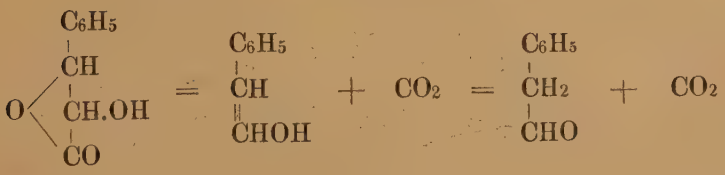
Bei der Darstellung dieser Säure erhält man wasserfreie krystallinische Krusten. Aus der Lösung in heissem Chloroform scheidet sich beim Erkalten ein leichtes Pulver ab, welches aus mikroscopischen Nadeln besteht; messbare Krystalle konnten bei Anwendung der verschiedensten Lö-

sungsmittel nicht erhalten werden. In Alkohol und Aether ist die Säure leicht löslich, ziemlich schwer in heissem Chloroform, schwer löslich in kaltem Chloroform, Benzol und Petroläther.

Bringt man einige Krystalle derselben in kaltes Wasser, so lösen sich diese schwer auf. Nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit und riecht nun deutlich nach Phenyläthylaldehyd; beim Kochen geht diese Zersetzung rasch vor sich. Es ist daher erklärlich, dass der Geruch dieses Aldehydes der Säure immer anhaftet.

Uebergiesst man die Säure mit einer kalten wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron, so erhält man zunächst unter Kohlensäureentwickelung eine klare Flüssigkeit; nach einigen Minuten beginnt Trübung, welche sich nach einer halben Stunde nicht mehr vermehrt, gleichfalls unter Bildung von Phenyläthylaldehyd. Das Natronsalz der Phenyl-β-Chlormilchsäure zersetzt sich also sehr leicht unter Abscheidung von NaCl; das zuerst entstehende β-Lacton spaltet aber sofort CO_2 ab — analog der Zersetzung der β-Jodhydrozimmtsäure[1]) — während der gebildete Phenylvinylalkohyd sich in Phenyläthylaldehyd umlagert[2]).





[1]) *Fittig*, An. 195, 135.

[2]) *Erlenmeyer* B. B. XIII, 305.

Nebenbei findet aber noch eine geringe anderweitige Zersetzung statt: Säuert man jetzt die Lösung mit Salzsäure an und versetzt mit Alkohol, so erhält man auf Zusatz von Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, welche von einem später zu besprechenden Körper herrührt.

In Kalilauge löst sich Phenyl-β-Chlormilchsäure klar auf und selbst beim Kochen trübt sich die Lösung nur unbedeutend: Die Zersetzung findet hier in anderer Weise statt und die hiebei gebildeten Säuren sind in alkalischer Lösung beständig.

Nach dem Bisherigen kann zwar die Constitution der neuen Phenylchlormilchsäure nicht mehr zweifelhaft sein, um jedoch einen direkten Beweis für die Stellung des Hydroxyl und des Halogen zu liefern, habe ich die Säure der Reduktion mit Natriumamalgam unterworfen.

Reduktion der Phenyl-β-Chlormilchsäure.

Bei der leichten Zersetzbarkeit des Materials musste natürlich die Bildung von Alkali verhindert werden; ich bin desshalb auf folgende Weise verfahren. 2 gr reine Säure wurden in Aether gelöst, mit etwas Salzsäure versetzt und nach und nach mit Natriumamalgam unter Schütteln und gutem Kühlen behandelt, während die Lösung durch öfteren Zusatz von Salzsäure immer sauer gehalten wurde. Während der ganzen Reaktion war starke Wasserstoffentwickelung bemerkbar. Nachdem mehr als die berechnete Menge Natriumamalgam verbraucht, wurde die nun alkalisch reagirende wässerige Lösung vom Aether getrennt und mit HCl vorsichtig angesäuert, wobei sie sich trübte und nach Phenyläthylaldehyd roch. Nach dem Ausschütteln mit Aether wurde dieser vom Aldehyd, dessen Menge ziemlich beträchtlich war, mittels saurem schwefligsaurem Natron befreit, dann mit $CaCl_2$ getrocknet und mit Petroläther ver-

setzt. Beim langsamen Verdunsten des Aethers über Schwefelsäure wurden feine concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 97° erhalten. Die Analyse dieser Substanz ging leider zu Grunde und konnte wegen zu geringer Ausbeute an Material nicht wiederholt werden, doch spricht der Schmelzpunkt derselben deutlich dafür, dass Phenyl-α-Hydroxy-Milchsäure entstanden war, mithin der angewendeten Phenylchlormilchsäure die Constitution einer Phenyl-α-Hydroxy-β-Chlorpropionsäure zukommt.

Ich habe nun die Reduktion unter anderen Bedingungen versucht in der Hoffnung auf bessere Ausbeute, weil bei dem oben beschriebenen Versuch die Säure nicht so sehr in Berührung mit dem Reduktionsmittel kommen konnte.

5 gr Säure wurden in verdünnter Salzsäure suspendirt und mit 140 gr 3% Natriumamalgam, welches in kleinen Portionen langsam zugesetzt wurde, geschüttelt. Dabei wurde die Flüssigkeit immer gekühlt und durch Salzsäurezusatz stark sauer gehalten. Die Wasserstoffentwickelung war schon anfangs beträchtlich und die Reduktion ging sehr träge vor sich. Nachdem fast alle Säure gelöst, wurde die noch saure Flüssigkeit filtrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer gab, mit saurem schwefligsaurem Natron geschüttelt, 2 gr Phenyläthylaldehyd-Doppelsalz. Aus der ätherischen Lösung konnte lange Zeit, selbst bei Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel, keine Krystallisation erhalten werden. Beim Behandeln mit Wasser blieb nach jedesmaligem Eintrocknen ein Oel ungelöst. Es war neben Phenylmilchsäure viel ölige Säure, durch Einwirkung von Natronlauge auf Phenylchlormilchsäure, entstanden, welche die Krystallisation der Phenylmilchsäure verhinderte. Nach dem Entfernen dieser Oele durch Fällen der neutralen Lösung in kohlensaurem Natron durch $ZnSO_4$ und $CuSO_4$ (c. s.) konnte aus dem Filtrat Phenylmilchsäure in reinerem Zustande gewonnen werden, welche dann aus Aether-Benzol in Krystallen vom Schmelz-

punkt 96,5° erhalten wurde. Die Ausbeute an Säure war jedoch so gering, dass an eine Elementaranalyse nicht zu denken war. Die angewendete Phenylchlormilchsäure wurde zum grössten Theil durch das auch nur momentan gebildete Alkali in anderer Richtung zersetzt.

Einwirkung von Salzsäure auf Phenyl-β-Chlormilchsäure.

Nachdem die Einwirkung von Salzsäure auf Stycerinsäure nur Phenyl-β-Chlormilchsäure geliefert hat, war noch zu versuchen, ob es nicht möglich sei, bei höherer Temperatur auch das Hydroxyl in der α-Stellung durch Chlor zu snbstituiren und so Phenylbichlorpropionsäure zu erhalten, welchen Körper *Jutz*[1]) mit Leichtigkeit aus der Phenyl-α-Chlor-β-Hydroxypropionsäure gewann.

Zu dem Zwecke wurden 2 gr Stycerinsäure in einer zugeschmolzenen Böhre in der 10fachen Menge bei 0° gesättigter Salzsäure gelöst und etwas Phenyl-β-Chlormilchsäure zugesetzt. Nach einstündigem Erwärmen auf 50° war beim Stehen über Nacht die Röhre mit gebildeter Phenylchlormilchsäure angefüllt. Dieselbe wurde nun in kochendes Wasser gebracht, wobei die Krystalle sich zuerst auflösten; aber nach 4 Stunden erstarrte der Inhalt der Röhre zu einer schmutzig-gelben krystallinischen Masse. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich starker Druck und Entwickelung von CO_2 neben HCl. Der Inhalt löste sich fast vollständig in kohlensaurem Natron, trübte sich dann und entwickelte den Geruch von Phenyläthylaldehyd, jedenfalls von unveränderter Phenylchlormilchsäure herrührend. Die alkalische Lösung wurde nach gelindem Erwärmen mit Aether ausgeschüttelt, aber in dieser Lösung konnte nach dem Binden des Aldehyd an $NaHSO_3$ kein Chloretyrol nachgewiesen

[1]) loc. cit.

werden, das sich bei dieser Behandlung aus etwa vorhandener Phenylbichlorpropionsäure hätte bilden müssen[1]).

Aus der wässerigen alkalischen Lösung wurden beim Ansäuern Flocken erhalten, welche sich selbst in heissem Wasser nur wenig auflösten. Dieselben wurden in trockenem Zustande mit Chloroform, worin sie sehr schwer löslich sind, so lange ausgekocht, bis sie vollständig weiss erschienen und dann den Schmelzpunkt 164—165° C. unter Zersetzung zeigten. Die Substanz ist chlorfrei. In neutraler wässeriger Lösung erhält man durch salpetersaures Silber einen weissen Niederschlag der beim Erwärmen sofort schwarz wird und Phenyläthylaldehyd entwickelt. Weiter wurde der Körper nicht untersucht, da er sich mit dem auf gleiche Weise aus Phenylbrommilchsäure und BrH erhaltenen identisch erwies.

Diese Reaktion hat den Beweis geliefert, dass es nicht möglich ist, durch Substitution aus der Stycerinsäure zur Phenylbichlorpropionsäure zu gelangen, dass das Hydroxyl in der α-Stellung sich gegen concentrirte Salzsäure passiv verhält.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Stycerinsäure.

Als Analogon der Einwirkung von Salzsäure auf Stycerinsäure war hier Phenyl-β-Brommilchsäure zu erwarten, wenn nicht die Bromwasserstoffsäure bei ihrer grösseren Reaktionsfähigkeit eine weitere Substitution bewirkte. Löst man Stycerinsäure in 2 Theilen concentrirter BrH, so erhält man eine dunkelbraune Lösung und nach mehreren Tagen bei gewöhnlicher Temperatur eine krystallinische Ausscheidung. Auch hier ist es von Vortheil, der Lösung etwas Phenyl-β-Brommilchsäure zuzusetzen; die Reaktion beginnt dann sofort und ist nach 3 Tagen beendet. Erwärmen ist

[1]) *Jutz*, loc. cit.

nicht nothwendig. Das dunkel gefärbte krystallinische Produkt im trockenen Zustand mehrmals mit Chloroform ausgekocht und dann aus heissem Chloroform krystallisirt stellt ein weisses Pulver dar, unter dem Mikroskop aus Prismen bestehend, welches im reinsten Zustand bei 160° schmilzt und sich dabei zersetzt.

Die Analyse einer nicht vollständig gereinigten Säure ergab:

0,2708 gr Substanz lieferten 0,4395 gr CO_2 u. 0,0940 gr H_2O
0,2480 gr Substanz lieferten 0,1978 gr AgBr
0,2408 gr Substanz gaben 0,1908 gr AgBr

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_9H_9O_3Br$
C =	44,21%			C = 44,08%
H =	3,87%			H = 3,67%
Br =		33,91%	33,72%	Br = 32,65%

Es wurde demnach Phenylbrommilchsäure gebildet und zwar — wie aus der Analogie mit der Einwirkung von HCl auf Stycerinsäure, sowie aus den abweichenden Eigenschaften der neuen Säure von der bekannten Phenylbrommilchsäure zu schliessen ist — Phenyl-α-Hydroxy-β-Brompropionsäure.

Aus dem zu hoch gefundenen Bromgehalt könnte man allenfalls schliessen, dass bei dieser Reaktion neben Phenylbrommilchsäure in geringer Menge Phenylbibrompropionsäure entstanden sei; doch spricht dagegen die später zu besprechende Zersetzung der rohen Phenylbrommilchsäure mit kohlensaurem Natron. Wahrscheinlicher ist, dass eine geringe Menge bei der Reaktion freigewordenen Broms auf die Säure substituirend wirkte.

Also auch die Bromwasserstoffsäure ist nur im Stande, sich mit dem Hydroxyl in der β-Stellung umzusetzen, nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array} + BrH = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O$$

Die Ausbeute aus Phenylbrommilchsäure ist grösser als bei der gechlorten Säure und beträgt im Mittel etwa 85% der theoretischen Menge.

Phenyl-β-Brommilchsäure.

In ihrem chemischen Verhalten zeigt diese Säure die grösste Aehnlichkeit mit der analogen Phenyl-β-Chlormilchsäure, mit dem Unterschied der leichteren Zersetzbarkeit. Gegen Wasser oder Feuchtigkeit ist sie sehr empfindlich und spaltet leicht BrH und CO_2 ab. Uebergiesst man die Substanz mit kohlensaurem Natron, so findet unter CO_2-Entwickelung Lösung statt; gleichzeitig trübt sich aber die Flüssigkeit und scheidet Phenyläthylaldehyd ab. Die Lösung gibt dann dieselbe grüne Eisenreaktion, wie bei der Phenylchlormilchsäure erwähnt wurde. Das Verhalten gegen wässeriges oder alkoholisches Kali ist dasselbe wie bei der Phenylchlormilchsäure und wird später besprochen werden. Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Aether, in Chloroform ist sie schwerer löslich als ihre analoge gechlorte Säure, schwer löslich in Benzol und Petroläther.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Phenylbrommilchsäure.

Glaser[1]) hat bei der Einwirkung von conc. Bromwasserstoffsäure auf Phenyl-α-Brommilchsäure mit Leichtigkeit Phenylbibrompropionsäure erhalten. Desshalb habe ich auch versucht zu dieser Säure von der Phenyl-β-Brommilchsäure zu gelangen. 2 gr Stycerinsäure wurden in

[1]) An. 147, 91.

20 gr conc. Bromwasserstoffsäure gelöst und eine geringe Menge Phenyl-β-Brommilchsäure zugesetzt. Die sofort begonnene Ausscheidung war nach einigen Stunden beendet. Nachdem die Röhre 4 Stunden in siedendem Wasser gestanden, war der Inhalt zu einer braunen krystallinischen Masse erstarrt. Beim Oeffnen zeigte sich starker Druck und CO_2-Entwickelung. Die Reaktionsmasse wurde mehrmals mit Chloroform ausgekocht und dann mit kaltem Chloroform so lange gewaschen, bis der Rückstand fast weiss geworden war. Letzterer zeigte dann den Schmelzpunkt 162—165°, löste sich in kohlensaurem Natron selbst beim Kochen unzersetzt auf und erwies sich als bromfrei. Auch die Schwerlöslichkeit in Chloroform, sowie in kaltem und heissem Wasser bestätigten, dass hier derselbe Körper entstanden war, wie bei der Zersetzung der Phenylchlormilchsäure durch Salzsäure.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verliert bei 100° kein Wasser. Beim Erhitzen auf 120° tritt an der Luft Zersetzung ein.

Die Analyse von 0,1640 gr Substanz lieferte 0,4038 gr CO_2 und 0,0710 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_8O_3$
C = 67,13%	C = 65,85%
H = 4,81%	H = 4,87%

Dieser Körper besitzt wahrscheinlich ein höheres Molekulargewicht als durch obige Formel ausgedrückt wird und ist entstanden durch Austritt von Br und H aus 2 oder mehreren Molekülen.

Ausser dieser Substanz wurde in den Chloroformmutterlaugen noch ein gelb gefärbter Körper constatirt, der über 260° schmilzt, jedoch nicht weiter untersucht wurde.

Phenylbibrompropionsäure, resp. dessen Zersetzungsprodukt mit kohlensaurem Natron, Bromstyrol, konnte auch hier nicht nachgewiesen werden.

Zersetzung der Phenyl-β-Brommilchsäure mit kohlensaurem Natron.

Es wurde bereits bemerkt, dass Phenyl-β-Brommilchsäure mit kohlensaurem Natron sehr leicht Phenyläthylaldehyd bildet. Es war nun zu untersuchen, ob dieser Körper das einzige Reaktionsprodukt ist und ausserdem war hier Phenylbibrompropionsäure, welche bei der Einwirkung von BrH auf Stycerinsäure neben Phenylbrommilchsäure in geringer Menge entstanden sein könnte, durch die Bildung von Bromstyrol nachzuweisen.

Zu dem Zwecke wurden 12 gr rohe Phenylbrommilchsäure in der Kälte mit einem kleinen Ueberschuss von wässerigem kohlensaurem Natron behandelt, dann nach Beendigung der Kohlensäureentwickelung mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat gab, mit Aether erschöpft, beim Schütteln mit saurem schwefligsaurem Natron 10 gr des Doppelsalzes, entsprechend 11 gr Phenylbrommilchsäure.

Die hievon filtrirte ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten über Schwefelsäure eine halbfeste Masse in geringer Menge, welche mit Silberlösung keine Aldehydreaktion mehr gab. Da jedoch wahrscheinlich condensirter Aldehyd beigemengt war, so wurde nochmals mit Wasserdampf destillirt. Im Rückstand blieb ein weisses Pulver, jedenfalls Paraaldehyd, während ein Oel überdestillirte, das nun über Schwefelsäure nicht mehr erstarrte. Bei der qualitativen Prüfung erwies sich dasselbe als bromhaltig, dessen Menge war jedoch minimal und zu einer Analyse nicht hinreichend. Die fast vollständige Geruchlosigkeit bewies, dass Bromstyrol nicht entstanden war.

Der bei der Destillation des Phenyläthylaldehydes gebliebene Retortenrückstand gab nach dem Ansäuern mit Eisenchlorid die bereits erwähnte dunkelgrüne Färbung.

Durch längeres Destilliren mit Wasserdampf konnte aus dieser angesäuerten Lösung kein Phenyläthylaldehyd mehr gewonnen werden, womit jedenfalls die Nichtbildung von Phenoxacrylsäure constatirt ist. Dagegen besass das trübe Destillat sauere Eigenschaften und in geringerem Grade die Fähigkeit, jene grüne Eisenreaktion zu geben, während das vorhin erwähnte Destillat aus alkalischer Lösung dieselbe nicht gab. Um die diese Färbung verursachende Substanz zu isoliren, wurde das Destillat mit kohlensaurem Natron zur Trockene eingedampft und dann mit wenig kaltem Wasser aufgenommen. Die von etwas Harz filtrirte Lösung trübte sich beim Ansäuern milchig, gab jedoch keine Eisenreaktion mehr. Aus dem in geringer Menge vorhandenen Säuregemenge wurde nach öfterem Umkrystallisiren aus warmem Wasser neben einem Oel eine feste Säure in nicht ganz reinem Zustande isolirt, die bei 115—116° schmolz, die sowohl ihre leichte Sublimirbarkeit in dünnen Nadeln, sowie den stechenden Geruch des Sublimates (Schmelzpunkt 118°) mit der Benzoësäure gemein hatte. Mithin lag eine Verunreinigung der Phenylbrommilchsäure vor, wenn nicht diese Benzoësäure ein Oxydationsprodukt der gesuchten Säure ist, entstanden durch Eindampfen deren Natronsalz an der Luft.

Der Retortenrückstand gab ebenfalls mit Fe_2Cl_6 eine intensive Grünfärbung. Die darin enthaltene ölige Säure, welche auch in geringer Menge in das Destillat übergegangen war, liess keine weitere Untersuchung zu. Dieselbe besass genau die gleichen Eigenschaften wie jene, welche bei der Einwirkung von wässerigem oder alkoholischem Kali auf Phenyl-β-Halogenmilchsäure entsteht, von welcher später die Rede sein wird. Ausserdem wurde in der mit Aether ausgeschüttelten wässerigen Lösung des Retortenrückstandes mit Bestimmtheit Styrerinsäure durch den gelben flockig krystallinischen Niederschlag des Eisenoxydsalzes nachge-

wiesen. Letztere ist demnach, da keine Phenoxacrylsäure gebildet wurde, durch direkten Eintritt von Hydroxyl an Stelle des Halogen entstanden.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array} + HOH = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array} + BrH$$

Melikoff [1]) hat bekanntlich bei der Addition der unterchlorigen Säure an Acrylsäure die beiden möglichen Chlormilchsäuren erhalten. In Folge dessen hat *Jutz* [2]) versucht, neben der bei der Anlagerung von unterchloriger Säure an Zimmtsäure entstehenden und seit *Glaser* [3]) bekannten Phenyl-α-Chlor-β-Hydroxypropionsäure, deren Constitution *Erlenmeyer* [4]) aufgeklärt hat, auch deren isomere — Phenyl-α-Hydroxy-β-Chlorpropionsäure — bei dieser Reaktion nachzuweisen. Die leichte Zersetzbarkeit der letzteren Säure in wässeriger, namentlich alkalischer Lösung, erklärt, warum die Untersuchung resultatlos geblieben ist. Dasselbe gilt natürlich von *Stockmeier's* [5]) Bestreben, bei der Anlagerung der unterbromigen Säure an Zimmtsäure die beiden Phenylbrommilchsäuren zu erhalten.

Da nun die Zersetzung der Phenyl-β-Halogenmilchsäure in Phenyläthylaldehyd eine fast vollständige ist, so lag es nahe, den bei der Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Zimmtsäure auftretenden Phenyläthylaldehyd als von der Phenyl-β-Chlormilchsäure herrührend, zu betrachten, um so mehr, als ein von *Erlenmeyer* [6]) erwähnter Versuch zeigte,

---

[1]) B. B. XII, 2227. XIII, 2153.
[2]) Inaug.-Diss. München 1882. Zürich.
[3]) An. 147, 48.
[4]) B. B. XII, 1607 und XIII, 303.
[5]) Inaug.-Diss. Nürnberg 1883. Erlangen.
[6]) An. 219, 179.

dass das Natronsalz der Phenyl-α-Chlormilchsäure selbst beim Kochen nur wenig Aldehyd gibt, zum grössten Theil aber unverändert bleibt. Ausser Phenyläthylaldehyd konnte aber bei der Zersetzung der Phenyl-β-Halogenmilchsäure kein fassbares Produkt erhalten werden. Dagegen erlaubt die aus der Lösung mit Eisenchlorid zu erhaltende grüne Färbung einen sicheren Schluss auf die Präexistenz der betreffenden Phenyl-β-Halogenmilchsäure, da ein Versuch mich überzeugte, dass die Phenyl-α-Halogenmilchsäure weder für sich, noch nach dem Behandeln mit kohlensaurem Natron, mit wässerigem oder alkoholischem Kali jene grüne Eisenreaktion gibt.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Phenylglycerinsäure.

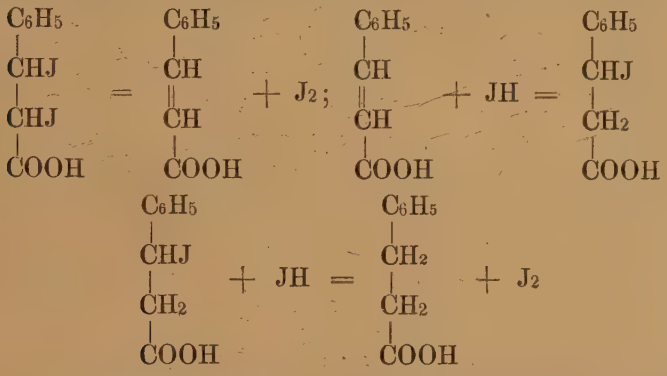
Mit Rücksicht auf das Vorstehende, lässt sich bei dieser Reaktion als erstes Produkt Phenyl-β-Jodmilchsäure erwarten, welche dann bei weiterer Einwirkung von JH unter Ausscheidung von J_2 Phenyl-α-Milchsäure bilden kann.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array} + JH = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHJ \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHJ \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array} + JH = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array} + J_2$$

Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, dass die concentrirte Jodwasserstoffsäure vermöge ihrer grossen Reaktionsfähigkeit im Stande ist, beide Hydroxyl durch Jod zu ersetzen und Phenylbijodpropionsäure zu bilden. Diese

Säure müsste aber nach unseren bisherigen Erfahrungen sehr unbeständig sein und leicht in Zimmtsäure und J_2 zerfallen. Die Zimmtsäure ist aber im Stande mit JH leicht Phenyl-β-Jodpropionsäure zu bilden und diese vermag sich wieder mit JH in Phenylpropionsäure und J_2 umzusetzen [1]).



Die Reaktion wurde unter folgenden Bedingungen ausgeführt:

15 gr Stycerinsäure wurden in 30 gr Wasser gelöst und mit Jodwasserstoffsäure bei 0^0 gesättigt. Die dunkelbraune Flüssigkeit war nach einem Tag bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig und enthielt eine ölige Substanz suspendirt. Nach 3 Tagen hatte sich an der Oberfläche eine krystallinische Kruste ausgeschieden. Letztere wurde durch Absaugen getrennt und dann mit wenig Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat fast farblos war. Es hinterblieben 8 gr eines rothen Pulvers, das sich in kohlensaurem Natron auflöste, aber sogleich in der Kälte eine ölige Ausscheidung bewirkte, die genau den Geruch von Styrol besass. Demnach musste ich in dem Reaktionsprodukt Phenyl-β-Jodpropionsäure [2]) vermuthen. Dasselbe habe ich zunächst durch Schütteln mit CS_2 in der Kälte vom anhaftenden Jod

---

[1]) *Popoff*, Z. f. Ch. VIII, 111.

[2]) *Fittig*, An. 195, 135.

befreit und dann das weisse Pulver aus heissem Benzol umkrystallisirt. Als erste Krystallisation wurden gelbliche Krusten erhalten, die bei 140° schmolzen, nachdem sie vorher schwarz geworden waren. Die übrigen Krystallisationen hatten einen Schmelzpunkt zwischen 130° und 140° und zeigten sonst dasselbe Verhalten. Der Schmelzpunkt stimmte demnach nicht mit dem der Phenyl-β-Jodpropionsäure überein, welchen *Fittig*[1]) bei 119—120° fand. Die Analyse zeigte denn auch, dass Phenyljodmilchsäure entstanden war.

I. 0,3113 gr Substanz gaben 0,0850 gr H_2O und 0,4140 gr CO_2.

II. 0,2853 gr Substanz gaben 0,0770 gr H_2O und 0,3870 gr CO_2.

III. 0,2364 gr Substanz lieferten nach dem Kochen mit kohlensaurem Natron 0,1797 gr AgJ.

IV. 0,3790 gr mit Aetzkalk geglüht gaben 0,3000 gr AgJ.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C =	36,29%	36,98%		
H =	3,02%	2,98%		
J =			41,07%	42,69%

Berechnet für

Phenyljodmilchsäure $C_9H_9O_3J$	Phenyl-β-Jodpropionsäure $C_9H_9O_2J$
C = 37,05%	C = 39,20%
H = 3,08%	H = 3,26%
J = 43,49%	J = 46,01%

Wie oben schon erwähnt, gibt diese Phenyljodmilchsäure beim Behandeln mit wässerigem Na_2CO_3 ein Oel, welches genau wie Styrol riecht. Da es nun nicht denkbar ist, dass aus der Phenyl-β-Jodmilchsäure bei dieser Reaktion Styrol entstehen kann, so wurde dieses eigenthümliche Verhalten näher geprüft.

[1]) *Fittig*, An. 195, 135.

1,4 gr der Säure wurden in Na_2CO_3 gelöst und mit Wasserdampf destillirt. Das übergehende Oel enthielt weder Phenyläthylaldehyd noch Phenylacetylen und besass genau den Geruch des Styrol, ebenso die Eigenschaft, sich beim Stehen mit Wasser zu polymerisiren und ein weisses Pulver zu bilden; unterschied sich jedoch dadurch von demselben, dass es in Wasser untersank. Die Substanz war jodfrei, wie das auch nach der Analyse III zu erwarten war. Nach dem Ausschütteln des Destillates mit Aether und Trocknen mit Pottasche blieb über Schwefelsäure eine flüchtige Flüssigkeit, von welcher jedoch nur 0,05 gr zur Analyse verwendet werden konnten. Diese gaben 0,0265 gr H_2O und 0,1227 gr CO_2.

Gefunden:	Berechnet für Styrol C_8H_8
C = 67,00%	C = 92,3%
H = 5,80%	

Man sieht, dass der Körper wenigstens der Hauptsache nach nicht aus Styrol besteht; demselben ist aber wahrscheinlich Styrol beigemengt und verleiht ihm seinen Geruch. Weitere Resultate über die Natur des Körpers konnten aus Mangel an Material nicht gesammelt werden. Auffallend ist, dass die Phenyljodmilchsäure bei der Behandlung mit Na_2CO_3 nicht wie die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen Phenyläthylaldehyd liefert.

Die von der rohen Phenyljodmilchsäure getrennte Mutterlauge, welche viel freies Jod gelöst enthielt, wurde zunächst an der Luft abgedunstet, dann nach dem Verdünnen mit Wasser durch Einleiten von SO_2 entfärbt, wodurch eine vollständig klare Lösung erhalten wurde. In dieser wurde nun die Mineralsäure mit Soda gesättigt und dann die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Der so erhaltene Syrup löste sich zum grössten Theil in kohlensaurem Natron auf und diese Lösung blieb beim Kochen klar. Beim Ansäuern fiel ein Oel aus, das den charak-

teristischen Geruch der Phenylpropionsäure besass. In viel warmem Wasser löste sich dieses, fiel aber beim Erkalten wieder ölig aus. Eine fraktionirte Destillation desselben lieferte kein festes Produkt und auch längeres Destilliren mit Wasserdampf, wobei das Oel überging, liess kein zur Analyse verwendbares Produkt erhalten. Dessen noch vorhandene Menge erlaubte aber eine weitere Reinigung nicht mehr.

Nichtsdestoweniger unterliegt es keinem Zweifel, dass bei der Einwirkung von conc. Jodwasserstoffsäure auf Stycerinsäure als Endprodukt Phenylpropionsäure entstanden war und demnach muss sich auch Phenyl-β-Jodpropionsäure gebildet haben, deren Trennung aber von der zuerst entstandenen Phenyljodmilchsäure nicht gelang.

Einwirkung von Chlorphosphor auf Phenylglycerinsäure.

Diese Reaktion konnte wegen der Schwierigkeit, die einzelnen Produkte von einander zu trennen, nicht zum Abschluss gebracht werden. 5 gr Säure wurden in einer kleinen Retorte mit Rückflusskühler mit 18 gr PCl_5 (3 Mol.) zusammengebracht. Bald trat in der Kälte Reaktion ein, indem die Säure unter Aufbrausen bei der Berührung mit PCl_5 zusammenschmolz, während sich aus der Kühlröhre Salzsäuregas entwickelte. Die Reaktion wurde auf dem Wasserbad zu Ende geführt und dann das Produkt auf freiem Feuer erhitzt, bis eine klare hellgelbe Lösung entstanden war, wobei wasserhelle Tropfen von $POCl_3$ zurückdestillirten. Der Retorteninhalt schied beim Eingiessen in Eiswasser ein gelbes trübes Oel aus, das sich jedoch nach längerem Stehen und Umrühren bis auf eine geringe harzige Masse auflöste. Letztere entwickelte beim Uebergiessen mit wässerigem kohlensaurem Natron den Geruch von Chlorstyrol, jedenfalls von Phenyldichlorpropionsäure herrührend.

Die filtrirte wässerige Lösung gab an Aether einen Syrup ab, welcher nach dem Trocknen von kleinen Blättchen durchsetzt war, ausserdem aber Phosphorsäure enthielt. In Chloroform löste sich die ganze Masse leicht auf. Die Lösung in kohlensaurem Natron trübte sich rasch und schied ein Gemenge von Chlorstyrol und Phenyläthylaldehyd aus. Die mit Aether erschöpfte wässerige Lösung trübte sich beim Eindampfen auf dem Wasserbad und entwickelte deutlich Phenyläthylaldehyd. Das Eindampfen wurde unterbrochen und die Lösung abermals mit Aether ausgeschüttelt, wobei dieser eine breiige Masse aufnahm, die mit kohlensaurem Natron sich in Phenyläthylaldehyd [1]) zersetzte und eine beträchtliche Menge Phosphorsäure enthielt. Die einzelnen Körper zu isoliren gelang nicht, doch dürften — nach den Zersetzungsprodukten mit kohlensaurem Natron zu schliessen — ausser anderen Produkten Phenyldichlorpropionsäure und Phenylchlormilchsäure entstanden sein, letztere jedoch zum grössten Theil als Phosphorsäureester.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenyl-β-Halogenmilchsäure.

Glaser [2]) hat durch Zersetzung der halogenisirten Phenyl-β-Milchsäuren mit alkoholischem Kali eine Säure $C_9H_8O_3$ erhalten, die er Phenoxacrylsäure benannte, und welcher dann

---

[1]) Zum Nachweis von Phenyläthylaldehyd empfiehlt sich, da die Silberreaktion nicht immer zuverlässig ist, folgende Reaktion: Versetzt man eine wässerige Lösung von Phenyläthylaldehyd mit einem Ueberschuss von Kalilauge, so trübt sich diese, und nach einiger Zeit scheiden sich weisse Flocken des condensirten Aldehydes aus. Erhitzt man die alkalische Lösung zum Kochen, so erhält man sofort eine gelbliche Abscheidung von polymerem Aldehyd.

[2]) An. 147, 98.

Erlenmeyer[1]) die Constitution einer Phenylglycidsäure beilegte.

$$\begin{array}{c} C_6H_5\text{-}CH\text{-}CH\text{-}COOH \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{array}$$

Vor kurzem hat nun *Plöchl*[2]) aus der Benzoylimidozimmtsäure

$$\begin{array}{c} C_6H_5\text{-}CH\text{-}CH\text{-}COOH \\ \diagdown\ \diagup \\ N\text{-}CO\text{-}C_6H_5 \end{array}$$

durch Behandeln mit Säuren oder Alkalien eine Verbindung $C_9H_8O_3$ bekommen, welcher zufolge ihrer Entstehungsweise und ihrer grösseren Beständigkeit die Constitution einer Phenylglycidsäure zukommen müsste.

In Folge dessen und aus verschiedenen anderen Erwägungen hat *Plöchl* die Ansicht ausgesprochen und begründet, dass die Glaser'sche Phenoxacrylsäure β-Hydroxyzimmtsäure sei, deren Salze beständig sind, während die Säure im freien Zustande — nach der Regel *Erlenmeyers*, dass ein Hydroxyl an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom nicht bestehen könne — sich zersetzen müsse.

Diese Anschauung ist scheinbar im Widerspruch mit den Erfahrungen über die Zersetzung der Halogenmilchsäuren der Fettreihe, denn sowohl die α-Hydroxy-β-Chlormilchsäure als auch die α-Chlor-β-Hydroxymilchsäure liefern bei der Behandlung mit alkoholischem Kali dieselbe Säure, nämlich Glycidsäure[3]), deren Constitution ausser allem Zweifel steht.

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH{>}O \\ | \\ COOH \end{array} \quad ; \quad \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHCl \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH{>}O \\ | \\ COOH \end{array}$$

---

[1]) B. B. XIII, 305.

[2]) B. B. XVI, 2815.

[3]) *Melikoff* B. B. XIII, 271.
Erlenmeyer B. B. XIII, 457.

Die Zersetzung findet also so statt, dass das Chloratom mit dem Wasserstoffatom des benachbarten Hydroxyl austritt.

Man könnte zwar auch die Reaktion so auffassen, dass vorübergehend ungesättigte Hydroxysäuren entstehen. Diese müssten sich aber eher in Pyrotraubensäure resp. Formylessigsäure umlagern, als in ein und dieselbe Oxysäure.

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ COH \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ COOH \end{array} >O\,?$$

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHCl \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} CHOH \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ COOH \end{array} >O\,?$$

In diesem Falle wäre dann das Halogen mit dem Wasserstoff des benachbarten Kohlenstoffatoms ausgetreten.

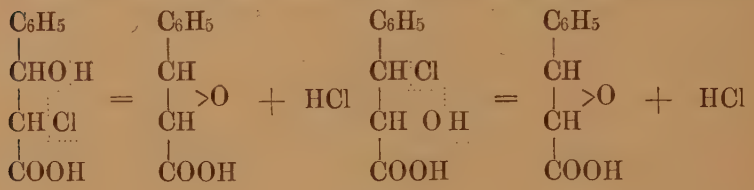
Plöchl nimmt nun an, dass in der aromatischen Reihe die Zersetzung in diesem Sinne verlaufe, dass aber die Beaktion bei der ersten Phase zu Ende sei und eine Umlagerung der gebildeten ungesättigten Hydroxysäure nicht erfolge.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CHO \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ COH \\ | \\ COOH \end{array} + HCl \quad \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHCl \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} C_0H_5 \\ | \\ COH \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array} + HCl$$

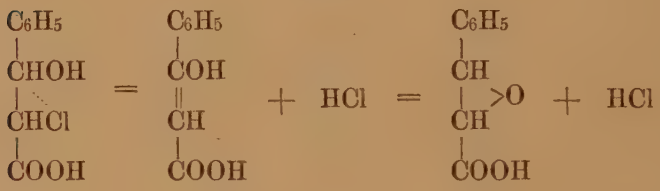
Glasers Phenoxacrylsäure.

Auf diese Weise würden in der aromatischen Reihe zwei isomere Körper entstehen, die sich durch die Stellung des Hydroxyls unterschieden. Zur weiteren Begründung dieser Anschauung handelte es sich also darum, bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenyl-β-Halogenmilchsäure die Bildung einer der Glaser'schen Phenoxacrylsäure isomeren Säure zu constatiren. Kommt dagegen der

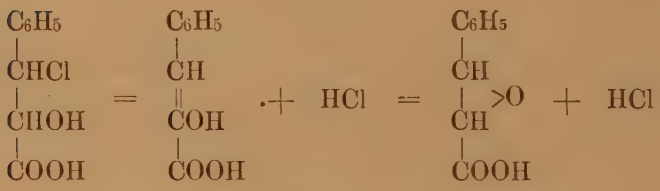
Glaser'schen Phenoxacrylsäure die Constitution einer Glycidsäure zu, so muss bei der Zersetzung der Phenyl-β-Chlormilchsäure mit alkoholischem Kali derselbe Körper entstehen wie bei der Zersetzung der Phenyl-α-Chlor-Hydracrylsäure — analog der beiden Chlormilchsäuren der Fettreihe.



oder



und



Ich habe nun sowohl Phenyl-β-Brommilchsäure als auch Phenyl-β-Chlormilchsäure mit alkoholischem Kali behandelt, und zwar wurde so verfahren, dass die Säure, in der zweifachen Menge absolutem Alkohol gelöst, in die kalte Lösung von der berechneten Menge Aetzkali mit der 4—5fachen Menge absolutem Alkohol gegossen wurde. Unter gelindem Erwärmen tritt sogleich Reaktion ein, während sich KCl resp. KBr ausscheidet. Zur Vollendung der Zersetzung erwärmt man einige Minuten auf dem Wasserbad bis zum Sieden des Alkohols. Direktes Mischen mit der

heissen alkoholischen Kalilösung ist zu vermeiden, weil sich in diesem Falle viel Harz bildet.

Zunächst wurde nun die heisse alkoholische Lösung vom Niederschlag filtrirt und letzterer mit heissem Alkohol ausgewaschen. Im Rückstand sind, nach dem Abscheiden des Harzes durch Behandeln mit heissem Wasser, ausser Chlorkalium und einer beträchtlichen Menge von kohlensaurem Kali, nur Spuren organischer Substanz enthalten.

Das Filtrat setzte beim Erkalten einen geringen Niederschlag ab von vorhandenem Chlorkalium. Auch beim theilweisen Abdampfen der Lösung schied sich kein organisches Salz aus.

Nach *Glaser* ist das Natronsalz der Phenoxacrylsäure in Alkohol viel schwerer löslich als das Kalisalz, aber selbst ein Zusatz von alkoholischem Natron zu obiger Lösung bewirkte seine Fällung. Es wurde nun mit HCl bis zur schwachsauren Reaktion versetzt, vom KCl filtrirt und auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Der braune schmierige Rückstand löste sich in kaltem Wasser unter Zurücklassen harziger Flocken von polymerisirtem Phenyläthylaldehyd. Die wieder alkalisch gewordene wässerige Lösung, abermals neutralisirt und etwas eingedampft, hinterliess über Schwefelsäure einen schmierigen Rückstand, welcher sich in kaltem Alkohol bis auf wenig KCl auflöste. Auch auf Zusatz von Aether zu dieser Lösung wurde nur eine schmutzige amorphe Abscheidung erhalten.

Die wässerige Lösung des Salzes der gebildeten Säure schied beim Ansäuern ein Oel aus, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Dasselbe gibt in alkoholischer Lösung mit Fe_2Cl_6 eine intensiv grüne, nach einiger Zeit wieder verschwindende Färbung.

Die ölige Säure entwickelt nach kurzem Stehen den Geruch von Phenyläthylaldehyd und beim Kochen mit Was-

ser ist deren Zersetzung bald vollendet. Aus diesen Beobachtungen ist zu folgern, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenyl-β-Halogenmilchsäure neben anderen Produkten eine Säure entsteht, welche zwar auch beim Kochen mit Wasser Phenyläthylaldehyd liefert, sich aber durch die Leichtlöslichkeit ihrer Alkalisalze in kaltem Alkohol von der Glaser'schen Phenoxacrylsäure wesentlich unterscheidet.

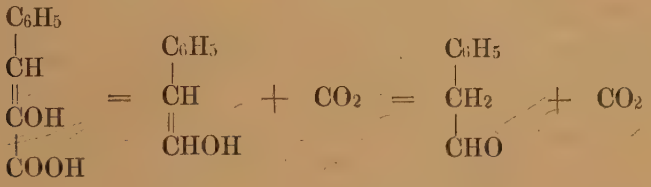
Man könnte hier einwenden, dass vielleicht die Phenoxacrylsäure bei dieser Reaktion nur in solcher Menge gebildet wird, dass deren Kalisalz in Alkohol gelöst bleibt. Aber ein Versuch mit Phenyl-α-Bromhydracrylsäure und alkoholischem Kali überzeugte, dass die Löslichkeit des phenoxacrylsauren Kalis in kaltem Alkohol so gering ist, dass aus dieser Lösung nach dem Entfernen des Alkohols beim Kochen mit verdünnter Säure kaum Spuren von Phenyläthylaldehyd gewonnen werden können. Die mit Fe_2Cl_6 bewirkte grüne Färbung kann nicht mit der neuen Säure in Beziehung gebracht werden, da dieselbe einer Substanz zukommt, welche auch nach längerem Kochen der wässerigen Lösung noch vorhanden ist, während jene sich ja unter dieser Bedingung leicht zersetzt.

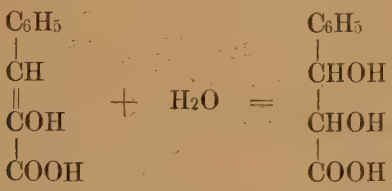
Ich versuchte nun, die neue Säure mit Natriumamalgam zu reduciren, in der Hoffnung, Phenyl-α-Milchsäure zu erhalten, wodurch ein weiterer Anhaltspunkt für das Vorhandensein einer α-Hydroxyzimmtsäure gewonnen wäre. Obwohl bei der Reduktion starke Wasserstoffabsorption stattfand, so gelang es doch nicht, eine Phenylmilchsäure aus der Lösung zu gewinnen infolge der gleichzeitigen Anwesenheit öliger Säuren, welche entweder nicht reductionsfähig sind, oder dabei andere Produkte als Phenylmilchsäure liefern. In der Folge wurden keine weiteren Versuche zur Isolirung der α-Hydroxyzimmtsäure mehr ange-

stellt, sondern dieselbe gleich im rohen Zustande der Einwirkung verdünnter Säuren unterworfen.

Die gewöhnliche Phenoxacrylsäure, β-Hydroxyzimmtsäure, liefert bekanntlich, wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, Phenyläthylaldehyd und Stycerinsäure.

Die α-Hydroxyzimmtsäure konnte dieselben Zersetzungsprodukte liefern.





Säuert man das Reaktionsprodukt von alkoholischem Kali auf Phenyl-β-Halogenmilchsäure, nachdem dasselbe vom Alkohol befreit und in wässerige Lösung gebracht ist, mit Salzsäure in der Kälte an, so erhält man bald ölige, bald flockige Ausscheidung. Erhitzt man dann zum Kochen und leitet Wasserdampf durch die stark schäumende Lösung, so destillirt Phenyläthylaldehyd über, dessen Menge jedoch verhältnissmässig gering ist und beispielsweise aus 40 gr Phenylbrommilchsäure 5 gr beträgt.

Den Retortenrückstand filtrirt man kalt durch ein nasses Filter von der ausgeschiedenen Harzmasse.

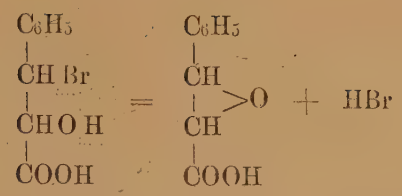
Die wässerige Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt und Letzterer verdunstet. Ueber Schwefelsäure blieb dann ein gelber Syrup, in welchem sich in einem Falle nach einiger Zeit mikroskopische Blättchen bildeten. Beim Behandeln mit wenig Wasser löste sich der Syrup auf,

schied sich aber mit mehr Wasser wieder ölig aus und löste sich in viel Wasser wieder vollständig.

Die Krystalle, welche auf Zusatz von wenig Wasser zurückblieben lösten sich schwer in Wasser. Die conc. neutrale Lösung des Natronsalzes gab mit Fe_2Cl_6 eine grüne flockige Fällung, leicht löslich in Wasser und Alkohol mit intensiv grüner Farbe. Der Schmelzpunkt der Säure wurde bei 150—155° unter Gasentwickelung gefunden. An der Luft oxydirt sich dieselbe und der Geruch von Bittermandelöl wird bemerkbar.

Diese Eigenschaften lassen keinen Zweifel, dass die Säure identisch mit der Phenylglycidsäure von *Plöchl* ist. Dieselbe ist nicht etwa ein Zersetzungsprodukt der α-Hydroxyzimmtsäure, denn die grüne Färbung ist schon aus der alkoholischen Lösung zu erhalten, gleich nach der Zersetzung der Phenylbrommilchsäure mit alkoholischem Kali.

Die Annahme, dass die Phenylglycidsäure aus der α-Hydroxyzimmtsäure entstanden sei, ist auch desswegen nicht wahrscheinlich, weil dann die β-Hydroxyzimmtsäure ebenso leicht Phenylglycidsäure geben könnte. Zersetzt man aber Glaser'sche Phenylbrommilchsäure mit alkoholischem Kali, so gelingt es nicht, aus den Produkten mit Fe_2Cl_6 eine grüne Färbung zu erhalten. Ausserdem spricht auch die Einwirkung von kohlensaurem Natron auf Phenyl-β-Brommilchsäure dagegen. Bei dieser Reaktion erhält man zwar jene grünfarbende Substanz, aber keine Hydroxyzimmtsäure, welche beim Ansäuern und Kochen Phenyläthylaldehyd entwickelt. Es ist demnach anzunehmen, dass die Phenylglycidsäure direkt durch Austritt von BrH aus der Phenyl-β-Brommilchsäure entstanden ist, und zwar so, dass das Bromatom mit dem benachbarten Hydroxylwasserstoff sich vereinigt hat.



Diese Reaktion, welche das vollständige Analogon der Zersetzung der Halogenmilchsäuren in der Fettreihe ist, findet bei der Glaser'schen Phenylbrommilchsäure in keiner Weise statt, während ihre Isomere sowohl beim Behandeln mit Alkalien, als auch mit concentrirter Schwefelsäure und sogar Stycerinsäure mit concentrirter Schwefelsäure Phenylglycidsäure liefert. Es ist also deren Bildung an das Vorhandensein eines Hydroxyl in der α-Stellung gebunden. Man kann sich vorstellen, dass der Wasserstoff dieses Hydroxyl, welches ja stärker von der Carboxylgruppe beeinflusst sein muss als jenes in der β-Stellung, auf Zusatz von Alkali vorübergehend durch Kalium ersetzt wird und dass dann BrK in der oben angedeuteten Weise austritt.

Aus der mit Aether ausgeschüttelten wässerigen Lösung der Reaktionsmasse wurde auf gewöhnliche Weise Stycerinsäure erhalten, deren Menge aus 40 gr Phenylbrommilchsäure 3 gr betrug. Die Säure wurde ausser ihrer Eigenschaft, aus wässeriger Lösung durch Aether nicht ausgeschüttelt zu werden, noch durch den gelben flockig-krystallinischen Niederschlag erkannt, den sie mit Fe_2Cl_6 in neutraler Lösung gibt. Ausserdem wurden nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Aether die so charakteristischen glänzenden Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt jedoch nur bis 135° C. gebracht wurde.

Im Uebrigen wurden aus der Reaktionsmasse noch verschiedene andere Körper abgeschieden und analysirt, deren Untersuchung aber nicht zum Abschluss gelangt ist.

Behandelt man das Harz, welches bei der Zersetzung der α-Hydroxyzimmtsäure mit verdünnter Säure entsteht, mit kohlensaurem Natron, so löst sich dasselbe grösstentheils auf. Versetzt man diese conc. Lösung mit Alkohol, so scheiden sich mikroscopische Nadeln aus, während andere Natronsalze in Lösung bleiben. Das weisse Pulver enthält eine Säure, welche auf Zusatz von HCl ölig ausfällt, aber nach einiger Zeit fest wird. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether-Benzol zeigte diese den Schmelzpunkt 110° und bildete nach dem Erkalten eine amorphe glasige Masse, die erst nach längerer Zeit wieder krystallinisch wird.

Die Analyse der freien Säure lieferte

C = 60,38%
H = 5,13%

während das alkalisch reagirende Natronsalz ergab:

C = 51,05%
H = 3,85%
Na = 13,09%

Die Zahlen stimmen nahezu mit den berechneten für Stycerinsäure resp. stycerinsaures Natron überein.

$C_9H_{10}O_4$ enthält	$C_9H_9O_4Na$ enthält
C = 59,34%	C = 52,94%
H = 5,49%	H = 4,41%
	Na = 11,27%

Die Säure unterscheidet sich jedoch durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser. Was ihre Bildung anbelangt, so muss angenommen werden, dass sie aus der α-Hydroxyzimmtsäure beim Kochen mit Wasser entstanden ist, da in der alkoholischen Lösung von der Zersetzung der Phenyl-β-Brommilchsäure mit alkoholischem Kali auf Zusatz von alkoholischem Natron keine Fällung erhalten wurde.

Die Untersuchung der übrigen noch entstandenen öligen Säuren lieferte noch weniger positive Resultate.

Dieselben lösen sich in viel Wasser vollständig auf, scheiden sich aber beim Verdunsten über Schwefelsäure wieder als Oel aus. Das Natronsalz des Gemenges bildet beim Abdampfen auf dem Wasserbad eine amorphe glasige Masse, welche sich in Wasser und Alkohol leicht auflöst. In wässeriger Lösung gibt dasselbe auf Zusatz von $ZnSO_4$ oder $CuSO_4$ flockige Niederschläge, welche in Wasser vollständig unlöslich sind. Versetzt man eine neutrale Lösung des Natronsalzes vorsichtig mit Salzsäure, so entstehen zunächst flockige Niederschläge, welche erst auf weiterem Säurezusatz in Oel übergehen. Es scheinen demnach zweibasische Säuren vorhanden zu sein, deren sauere Salze in Wasser unlöslich sind.

Die Zahlen von verschiedenen ausgeführten Analysen führen zur Formel $C_{18}H_{18}O_7$ oder 2 $(C_9H_{10}O_4)$ — 1 H_2O.

Diese Säuren sind jedenfalls aus der Phenyl-β-Brommilchsäure durch Austritt von BrH unter gleichzeitiger Condensation entstanden.